

105 92967

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004607

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-073664  
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in  
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/004607

17.3.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2004年 3月16日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2004-073664

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-073664

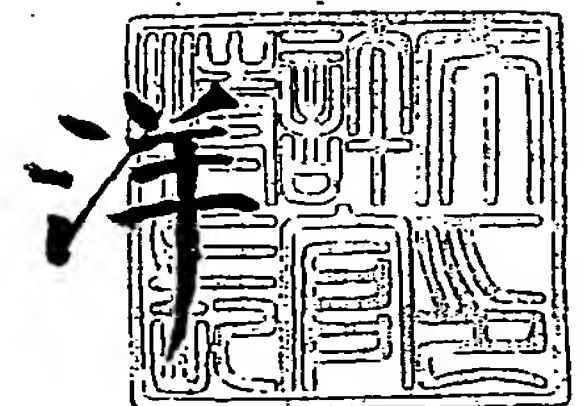
出 願 人  
Applicant(s):

TDK株式会社

2005年 4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2005-3036125

【書類名】 特許願  
【整理番号】 99P05983  
【提出日】 平成16年 3月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01G 4/30311  
H01G 4/30301

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内  
【氏名】 佐藤 茂樹

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内  
【氏名】 野村 武史

【特許出願人】  
【識別番号】 000003067  
【氏名又は名称】 TDK株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100078031  
【氏名又は名称】 大石 皓一

【選任した代理人】  
【識別番号】 100118809  
【氏名又は名称】 篠田 育男

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 074148  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項1】**

バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むことを特徴とする誘電体ペースト。

**【請求項2】**

バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを含んでいることを特徴とする請求項1に記載の誘電体ペースト。

**【請求項3】**

バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、スペーサ層を形成することを特徴とする積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

**【請求項4】**

前記誘電体ペーストが、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを含んでいることを特徴とする請求項3に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

**【請求項5】**

前記ブチラール系樹脂の重合度が1000以上であることを特徴とする請求項3または4に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

**【請求項6】**

前記ブチラール系樹脂のブチラール化度が64%以上、78%以下であることを特徴とする請求項3ないし5のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストおよび積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストおよび積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法に関するものであり、さらに詳細には、スペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができる積層セラミック電子部品のスペーサ層用の誘電体ペーストおよび積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、各種電子機器の小型化にともなって、電子機器に実装される電子部品の小型化および高性能化が要求されるようになっており、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品においても、積層数の増加、積層単位の薄層化が強く要求されている。

## 【0003】

積層セラミックコンデンサによって代表される積層セラミック電子部品を製造するには、まず、セラミック粉末と、アクリル樹脂、ブチラール樹脂などのバインダと、フタル酸エステル類、グリコール類、アジピン酸、燐酸エステル類などの可塑剤と、トルエン、メチルエチルケトン、アセトンなどの有機溶媒を混合分散して、セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストを調製する。

## 【0004】

次いで、誘電体ペーストを、エクストルージョンコーターやグラビアコーターなどを用いて、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリプロピレン（PP）などによって形成された支持シート上に、塗布し、加熱して、塗膜を乾燥させ、セラミックグリーンシートを作製する。

## 【0005】

さらに、ニッケルなどの導電体粉末とバインダを、ターピオネールなどの溶剤に溶解して、導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを、スクリーン印刷機などによって、所定のパターンで、印刷し、乾燥させて、電極層を形成する。

## 【0006】

電極層が形成されると、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを支持シートから剥離して、セラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを形成し、所望の数の積層体ユニットを積層して、加圧し、得られた積層体を、チップ状に切断して、グリーンチップを作製する。

## 【0007】

最後に、グリーンチップからバインダを除去して、グリーンチップを焼成し、外部電極を形成することによって、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品が製造される。

## 【0008】

電子部品の小型化および高性能化の要請によって、現在では、積層セラミックコンデンサの層間厚さを決定するセラミックグリーンシートの厚さを  $3\mu\text{m}$  あるいは  $2\mu\text{m}$  以下にすることが要求され、300以上のセラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを積層することが要求されている。

## 【0009】

しかしながら、従来の積層セラミックコンデンサにおいては、セラミックグリーンシートの表面に、所定のパターンで、電極層が形成されるため、各セラミックグリーンシートの表面の電極層が形成された領域と、電極層が形成されていない領域との間に、段差が形



成され、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層することが要求される場合には、多数の積層体ユニットに含まれたセラミックグリーンシート間を、所望のように、接着させることが困難になるとともに、多数の積層体ユニットが積層された積層体に変形を起こしたり、デラミネーションが発生するという問題があった。

#### 【0010】

かかる問題を解決するため、誘電体ペーストを、電極層と反対のパターンで、セラミックグリーンシートの表面に印刷し、スペーサ層を、隣り合った電極層間に形成して、各セラミックグリーンシートの表面における段差を解消させる方法が提案されている。

#### 【0011】

このように、隣り合った電極層間のセラミックグリーンシートの表面に、印刷によって、スペーサ層を形成して、積層体ユニットを作製した場合には、各積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面における段差が解消され、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む数多くの積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製する場合にも、所望のように、多数の積層体ユニットに含まれたセラミックグリーンシートを接着させることが可能になるとともに、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む数多くの積層体ユニットが積層されて、形成された積層体に変形を起こすことを防止することができるという利点がある。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

しかしながら、セラミックグリーンシート用のバインダとして、広く用いられているブチラール樹脂をバインダとして用いたセラミックグリーンシート上に、スペーサ層を形成するための誘電体ペーストの溶剤として、最も一般的に用いられているターピオネールを溶剤として用いて、調製された誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合には、誘電体ペースト中のターピオネールによって、セラミックグリーンシートのバインダが溶解されて、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製された積層セラミックコンデンサ中に、ボイドが発生するという問題があった。さらに、スペーサ層の表面にひびや皺が生じると、その部分は、欠落しやすいため、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサの内部欠陥の原因になり、スペーサ層が欠落した部分にボイドが生じるという問題もあった。

#### 【0013】

かかる問題を解決するため、溶剤として、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤を用いることが提案されているが、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤は、誘電体ペーストに用いられるバインダ成分も溶解しないため、従来用いられているターピオネールなどの溶剤を、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤によって完全に置換することができず、したがって、誘電体ペースト中の溶剤が、依然として、セラミックグリーンシートのバインダであるブチラール樹脂に対して、ある程度の溶解性を有しているため、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合には、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを防止することが困難であり、また、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤は、ターピオネールに比して、粘度が低いため、誘電体ペーストの粘度制御が困難になるという問題もあった。

#### 【0014】

また、特開平5-325633公報、特開平7-21833号公報および特開平7-21832号公報などは、ターピオネールに代えて、ジヒドロターピオネールなどの水素添加ターピオネールや、ジヒドロターピオネールアセテートなどのテルペン系溶剤を提案しているが、ジヒドロターピオネールなどの水素添加ターピオネールや、ジヒドロターピオネールアセテートなどのテルペン系溶剤は、依然として、セラミックグリーンシートのバ

インダであるブチラール樹脂に対して、ある程度の溶解性を有しているため、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合には、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを防止することが困難であるという問題があった。

**【0015】**

したがって、本発明は、積層セラミック電子部品のスぺーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができる積層セラミック電子部品のスぺーサ層用の誘電体ペーストを提供することを目的とするものである。

**【0016】**

本発明の別の目的は、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、所望のように、スぺーサ層を形成することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0017】**

本発明者は、本発明のかかる目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを、バインダとして用い、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を用いて、誘電体ペーストを調製した場合には、印刷に適した粘度を有する誘電体ペーストを調製することができるだけでなく、所望のように、誘電体ペーストのバインダを溶剤に溶解させることができ、誘電体ペーストを印刷して、スぺーサ層を形成しても、誘電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることがなく、したがって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスぺーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スぺーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品にボイドが発生することを効果的に防止し得ることを見出した。

**【0018】**

したがって、本発明の前記目的は、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むことを特徴とする誘電体ペーストによって達成される。

**【0019】**

本発明において、誘電体ペーストに、バインダとして含まれるエチルセルロースの見掛けの重量平均分子量は、重量平均分子量の異なる二種以上のエチルセルロースを混合することによって、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万になるように、調整しても、あるいは、重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを用いて、エチルセルロースの重量平均分子量が11万ないし19万になるように、調整してもよい。重量平均分子量の異なる二種以上のエチルセルロースを混合することによって、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量を調整する場合には、たとえば、重量平均分子量が7.5万のエチルセルロースと、重量平均分子量が13万のエチルセルロースとを混合し、あるいは、重量平均分子量が13万のエチルセルロースと、重量平均分子量が23万のエチルセルロースとを混合して、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量が13万ないし19万になるように、調整することができる。

**【0020】**

本発明の前記目的はまた、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチル

セルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、スペーサ層を形成することを特徴とする積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法によって達成される。

#### 【0021】

本発明によれば、印刷に適した粘度を有する誘電体ペーストを調製することができ、所望のように、スペーサ層を形成することが可能になるだけでなく、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むきわめて薄いセラミックグリーンシート上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成しても、誘電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることがなく、したがって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することが可能になるから、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品にボイドが発生することを効果的に防止することが可能になる。

#### 【0022】

本発明において、好ましくは、誘電体ペーストが、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを含んでいる。

#### 【0023】

ここに、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量は、重量平均分子量の異なる二種以上のエチルセルロースを混合することによって、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万になるように、調整しても、あるいは、重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを用いて、エチルセルロースの重量平均分子量が11.5万ないし18万になるように、調整してもよい。

#### 【0024】

本発明において、バインダとして、セラミックグリーンシートに含まれるブチラール系樹脂の重合度が1000以上であることが好ましい。

#### 【0025】

本発明において、バインダとして、ブチラール系樹脂のブチラール化度が64%以上、78%以下であることが好ましい。

#### 【0026】

本発明の好ましい実施態様においては、前記スペーサ層の形成に先立って、あるいは、前記スペーサ層を形成し、乾燥した後に、さらに、前記セラミックグリーンシート上に、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、 $X:(1-X)$ の重量比で含むバインダ（ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$ および $X$ は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$ が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。）と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを、前記スペーサ層と相補的なパターンで、印刷して、電極層が形成される。

#### 【0027】

さらに、電極層を形成するための導電体ペーストに含まれる溶剤として、これまで用いられて来たターピオネールとケロシンの混合溶剤、ジヒドロターピオネール、ターピオネールなどは、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれているブチラール系樹脂を溶解するため、ブチラール系樹脂をバインダとして用いたセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成したときに、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生するという問題があったが、本発明の好



ましい実施態様によれば、電極層を形成するために用いる誘電体ペーストは、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、 $X : (1-X)$ の重量比で含むバインダ（ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$ および $X$ は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$ が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。）と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $I$ -ヒドロカルベルアセテート、 $I$ -メンチルアセテート、 $I$ -メントン、 $I$ -ペリリルアセテートおよび $i$ -カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでおり、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $I$ -ヒドロカルベルアセテート、 $I$ -メンチルアセテート、 $I$ -メントン、 $I$ -ペリリルアセテートおよび $i$ -カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれているブチラール系樹脂をほとんど溶解しないため、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むきわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることがなく、したがって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解することがないから、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを確実に防止することが可能になる。

#### 【0028】

さらに、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、 $X : (1-X)$ の重量比で含むバインダ（ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$ および $X$ は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$ が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。）と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $I$ -ヒドロカルベルアセテート、 $I$ -メンチルアセテート、 $I$ -メントン、 $I$ -ペリリルアセテートおよび $i$ -カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層と相補的なパターンで、導電体ペーストを印刷して、所望のように、電極層を形成することが可能になる。

#### 【0029】

また、きわめて薄いセラミックグリーンシートに、内部電極用の導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合には、導電体ペースト中の溶剤およびスペーサ層用の誘電体ペースト中の溶剤が、セラミックグリーンシートのバインダ成分を溶解または膨潤させ、その一方で、セラミックグリーンシート中に、導電体ペーストおよび誘電体ペーストが染み込むという不具合があり、ショート不良の原因になるという問題があるため、電極層およびスペーサ層を、別の支持シート上に形成し、乾燥後に、接着層を介して、セラミックグリーンシートの表面に接着することが望ましいことが、本発明者らの研究によって判明しているが、このように、電極層およびスペーサ層を、別の支持シート上に形成する場合には、電極層およびスペーサ層から、支持シートを剥離しやすくするため、支持シートの表面に、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成することが好ましい。このように、セラミックグリーンシートと同様な組成を有する剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が、ブチラール樹脂をバインダとして含み、誘電体ペーストが、ターピオネールを溶剤として含んでいるときは、剥離層に含まれたバインダが、誘電体ペーストに含まれた溶剤によって、溶解され、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製された積層セラミックコンデンサ中に、ボイドが発生するという問題があった。さらに、スペーサ層の表面にひびや皺が生じると、その部分は、欠落しやすいため、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサの内部

欠陥の原因になり、スペーサ層が欠落した部分にボイドが生じるという問題があった。

【0030】

しかしながら、本発明によれば、スペーサ層用の誘電体ペーストは、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでおり、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じることを効果的に防止することが可能になる。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、積層セラミック電子部品のスペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、しかも、印刷性に優れた誘電体ペーストを提供することが可能になる。

【0032】

また、本発明によれば、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、所望のように、スペーサ層を形成することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

本発明の好ましい実施態様においては、ブチラール系樹脂をバインダとして含む誘電体ペーストが調製され、エクストルージョンコーターやワイヤーバーコーターなどを用いて、長尺状の支持シート上に塗布され、塗膜が形成される。

【0034】

ブチラール系樹脂の重合度は1000以上であることが好ましい。

【0035】

また、ブチラール系樹脂のブチラール化度は、64%以上、78%以下であることが好ましい。

【0036】

誘電体ペーストを塗布する支持シートとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、その表面に、シリコン樹脂、アルキド樹脂などがコーティングされる。

【0037】

次いで、塗膜が、たとえば、約50℃ないし約100℃の温度で、約1分ないし約2.0分にわたって、乾燥され、支持シート上に、セラミックグリーンシートが形成される。

【0038】

乾燥後におけるセラミックグリーンシートの厚さは3 $\mu$ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは、1.5 $\mu$ m以下である。

【0039】

次いで、長尺状の支持シートの表面に形成されたセラミックグリーンシート上に、内部電極用の導電体ペーストが、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所定のパ

ターンで印刷され、乾燥されて、電極層が形成される。

【0040】

電極層は、約0.1  $\mu\text{m}$ ないし約5  $\mu\text{m}$ の厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.1  $\mu\text{m}$ ないし約1.5  $\mu\text{m}$ である。

【0041】

本実施態様において、導電体ペーストは、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、 $X:(1-X)$ の重量比で含むバインダ（ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$ および $X$ は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$ が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。）と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでいる。

【0042】

イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解することを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを、効果的に防止することが可能になる。

【0043】

さらに、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、 $X:(1-X)$ の重量比で含むバインダ（ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$ および $X$ は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$ が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。）と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所望のように、セラミックグリーンシート上に、所定のパターンで、電極層を形成することが可能になる。

【0044】

本発明においては、電極層の形成に先立って、あるいは、電極層を形成して、乾燥した後に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストが、セラミックグリーンシートの表面に、電極層と相補的なパターンで、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、印刷されて、スペーサ層が形成される。

【0045】

このように、セラミックグリーンシートの表面に、電極層と相補的なパターンで、スペーサ層を形成することによって、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製さ



れた積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

#### 【0046】

また、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、スペーサ層を形成するための誘電体ペーストに含まれる溶剤によって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皸が生じることを確実に防止することが可能になる。

#### 【0047】

さらに、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所望のように、セラミックグリーンシート上に、電極層と相補的なパターンで、スペーサ層を形成することが可能になる。

#### 【0048】

好ましくは、誘電体ペーストが、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを含んでいる。

#### 【0049】

次いで、電極層あるいは電極層およびスペーサ層が乾燥されて、支持シート上に、セラミックグリーンシートと、電極層あるいは電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットが作製される。

#### 【0050】

積層セラミックコンデンサを作製するにあたっては、積層体ユニットのセラミックグリーンシートから、支持シートが剥離され、所定のサイズに裁断されて、所定の数の積層体ユニットが、積層セラミックコンデンサの外層上に積層され、さらに、積層体ユニット上に、他方の外層が積層され、得られた積層体が、プレス成形され、所定のサイズに裁断されて、多数のセラミックグリーンチップが作製される。

#### 【0051】

こうして作製されたセラミックグリーンチップは、還元ガス雰囲気下に置かれて、バインダが除去され、さらに、焼成される。

#### 【0052】

次いで、焼成されたセラミックグリーンチップに、必要な外部電極などが取り付けられて、積層セラミックコンデンサが作製される。

#### 【0053】

本実施態様によれば、セラミックグリーンシート上に、電極層と相補的なパターンで、スペーサ層が形成されるから、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

#### 【0054】

また、本実施態様によれば、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグ



ーンシート上に、バインダとして、重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ヒドロカルベルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびi-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、電極層と相補的なパターンで、印刷して、スペーサ層を形成するように構成されており、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ヒドロカルベルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびi-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、誘電体ペーストに含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサにボイドが発生することを確実に防止することが可能になるとともに、スペーサ層の表面に生成されたひびや皺の部分が、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、欠落して、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサに内部欠陥を生じさせることを確実に防止することが可能になる。

#### 【0055】

さらに、本実施態様によれば、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、 $X : (1-X)$ の重量比で含むバインダ（ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$ および $X$ は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$ が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。）と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ヒドロカルベルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびi-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、電極層を形成するように構成されており、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ヒドロカルベルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびi-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解することを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを効果的に防止して、積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサに、ショート不良が生じることを効果的に防止することが可能になる。

#### 【0056】

本発明の別の好ましい実施態様においては、セラミックグリーンシートを形成するために用いた長尺状の支持シートとは別の第二の支持シートが用意され、長尺状の第二の支持シートの表面に、セラミックグリーンシートに含まれている誘電体材料と実質的に同一組成の誘電体材料の粒子を含み、セラミックグリーンシートに含まれているバインダと同じバインダを含む誘電体ペーストが、ワイヤーバーコーターなどと用いて、塗布され、乾燥されて、剥離層が形成される。

## 【0057】

第二の支持シートとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、その表面に、シリコン樹脂、アルキド樹脂などがコーティングされる。

## 【0058】

剥離層の厚さは、電極層の厚さ以下であることが好ましく、好ましくは、電極層の厚さの約60%以下、さらに好ましくは、電極層の厚さの約30%以下である。

## 【0059】

剥離層が乾燥された後、剥離層の表面上に、内部電極用の導電体ペーストが、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所定のパターンで印刷され、乾燥されて、電極層が形成される。

## 【0060】

電極層は、約0.1  $\mu\text{m}$ ないし約5  $\mu\text{m}$ の厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.1  $\mu\text{m}$ ないし約1.5  $\mu\text{m}$ である。

## 【0061】

本実施態様において、導電体ペーストは、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、 $X:(1-X)$ の重量比で含むバインダ（ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$  および  $X$  は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$  が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。）と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $I$ -ヒドロカルベルアセテート、 $I$ -メンチルアセテート、 $I$ -メントン、 $I$ -ペリリルアセテートおよび $i$ -カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでいる。

## 【0062】

イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $I$ -ヒドロカルベルアセテート、 $I$ -メンチルアセテート、 $I$ -メントン、 $I$ -ペリリルアセテートおよび $i$ -カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層と電極層との界面に空隙が生じたり、あるいは、電極層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することが可能になる。

## 【0063】

さらに、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、 $X:(1-X)$ の重量比で含むバインダ（ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$  および  $X$  は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$  が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。）と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $I$ -ヒドロカルベルアセテート、 $I$ -メンチルアセテート、 $I$ -メントン、 $I$ -ペリリルアセテートおよび $i$ -カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所望のように、セラミックグリーンシート上に、所定のパターンで、電極層を形成することが可能になる。

## 【0064】

本発明において、電極層の形成に先立って、あるいは、電極層を形成して、乾燥した後に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $I$ -ヒドロカルベルアセテート、 $I$ -メンチルアセテート、 $I$ -メントン、 $I$ -ペリリルアセテートおよび $i$ -カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストが、剥離層の表面に、電極

層と相補的なパターンで、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、印刷されて、スペーサ層が形成される。

**【0065】**

このように、剥離層の表面に、電極層と相補的なパターンで、スペーサ層を形成することによって、電極層の表面と、電極層が形成されていない剥離層の表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

**【0066】**

また、上述のように、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することが可能になる。

**【0067】**

さらに、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所望のように、剥離層上に、電極層と相補的なパターンで、スペーサ層を形成することが可能になる。

**【0068】**

さらに、長尺状の第三の支持シートが用意され、接着剤溶液が、バーコータ、エクストルージョンコータ、リバースコータ、ディップコーター、キスコーターなどによって、第三の支持シートの表面に塗布され、乾燥されて、接着層が形成される。

**【0069】**

好ましくは、接着剤溶液は、セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストに含まれるバインダと同系のバインダと、セラミックグリーンシートに含まれている誘電体材料の粒子と実質的に同一の組成を有し、その粒径が、接着層の厚さ以下の誘電体材料の粒子と、可塑剤と、帯電防止剤と、剥離剤とを含んでいる。

**【0070】**

接着層は、約0.3  $\mu\text{m}$ 以下の厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.02  $\mu\text{m}$ ないし約0.3  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、約0.02  $\mu\text{m}$ ないし約0.2  $\mu\text{m}$ の厚さを有するように形成される。

**【0071】**

こうして、長尺状の第三の支持シート上に形成された接着層は、長尺状の第二の支持シート上に形成された電極層もしくは電極層およびスペーサ層または支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートの表面に接着され、接着後、接着層から第三の支持シートが剥離されて、接着層が転写される。

**【0072】**

接着層が、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合には、長尺状の支持シートの表面に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層の表面に接着され、接着後に、セラミックグリーンシートから第一の支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが接着層の表面に転写され、セラミックグリーンシートおよび電極層を



含む積層体ユニットが作成される。

【0073】

こうして得られた積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に、接着層を転写したのと同様にして、接着層が転写され、その表面に、接着層が転写された積層体ユニットが、所定のサイズに裁断される。

【0074】

同様にして、その表面に、接着層が転写された所定の数の積層体ユニットが作製され、所定の数の積層体ユニットが積層されて積層体ブロックが作製される。

【0075】

積層体ブロックを作製するにあたっては、まず、積層体ユニットが、ポリエチレンテレフタレートなどによって形成された支持体上に、積層体ユニットの表面に転写された接着層が支持体に接するように位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、積層体ユニットが、接着層を介して、支持体上に接着される。

【0076】

その後、第二の支持シートが剥離層から剥離され、支持体上に、積層体ユニットが積層される。

【0077】

次いで、支持体上に積層された積層体ユニットの剥離層の表面に、表面に形成された接着層が接するように、新たな積層体ユニットが位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、支持体上に積層された積層体ユニットの剥離層に、接着層を介して、新たな積層体ユニットが積層され、その後に、新たな積層体ユニットの剥離層から、第二の支持シートが剥離される。

【0078】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ブロックが作製される。

【0079】

一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、第二の支持シート上に形成された電極層あるいは電極層およびスペーサ層が、接着層の表面に接着され、接着後に、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が接着層の表面に転写され、セラミックグリーンシートおよび電極層を含む積層体ユニットが作成される。

【0080】

こうして得られた積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に、接着層を転写したのと同様にして、接着層が転写され、その表面に、接着層が転写された積層体ユニットが、所定のサイズに裁断される。

【0081】

同様にして、その表面に、接着層が転写された所定の数の積層体ユニットが作製され、所定の数の積層体ユニットが積層されて積層体ブロックが作製される。

【0082】

積層体ブロックを作製するにあたっては、まず、積層体ユニットが、ポリエチレンテレフタレートなどによって形成された支持体上に、積層体ユニットの表面に転写された接着層が支持体に接するように位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、積層体ユニットが、接着層を介して、支持体上に接着される。

【0083】

その後、支持シートがセラミックグリーンシートから剥離され、支持体上に、積層体ユニットが積層される。

【0084】

次いで、支持体上に積層された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、表面に形成された接着層が接するように、新たな積層体ユニットが位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、支持体上に積層された積層体ユニットのセラミックグリー



ンシートに、接着層を介して、新たな積層体ユニットが積層され、その後に、新たな積層体ユニットのセラミックから、支持シートが剥離される。

**【0085】**

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ブロックが作製される。

**【0086】**

こうして作製された所定の数の積層体ユニットを含む積層体ブロックは、積層セラミックコンデンサの外層上に積層され、さらに、積層体ブロック上に、他方の外層が積層され、得られた積層体が、プレス成形され、所定のサイズに裁断されて、多数のセラミックグリーンチップが作製される。

**【0087】**

こうして作製されたセラミックグリーンチップは、還元ガス雰囲気下に置かれて、バインダが除去され、さらに、焼成される。

**【0088】**

次いで、焼成されたセラミックグリーンチップに、必要な外部電極などが取り付けられて、積層セラミックコンデンサが作製される。

**【0089】**

本実施態様によれば、第二の支持シート上に形成された電極層が乾燥した後に、接着層を介して、セラミックグリーンシートの表面に接着するように構成されているから、セラミックグリーンシートの表面に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合のように、導電体ペーストがセラミックグリーンシート中に染み込むことがなく、所望のように、セラミックグリーンシートの表面に、電極層を形成することが可能になる。

**【0090】**

また、本実施態様によれば、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを用いて、スペーサ層が形成され、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサにボイドが発生することを確実に防止することが可能になるとともに、スペーサ層の表面に生成されたひびや皺の部分が、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、欠落して、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサに内部欠陥を生じさせることを確実に防止することが可能になる。

**【0091】**

さらに、本実施態様によれば、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、 $X:(1-X)$ の重量比で含むバインダ（ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$ および $X$ は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$ が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。）と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペースト

トを用いて、電極層が形成され、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、剥離層にピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサに不具合が生じることを効果的に防止することが可能になる。

#### 【0092】

また、本実施態様によれば、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解することによって、剥離層と電極層およびスペーサ層との間に剥離強度あるいは剥離層と第二の支持シートとの間の剥離強度が変化し、積層体ユニットを作成する際に、不具合が生じることを効果的に防止することが可能になる。

#### 【0093】

本発明の他の実施態様においては、接着層が、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層が接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、長尺状の第二の支持シート上に、2つの積層体ユニットが積層される。

#### 【0094】

次いで、2つの積層体ユニットの表面に位置するセラミックグリーンシート上に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、さらに、接着層に、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層が接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離される。

#### 【0095】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

#### 【0096】

一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層の表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートが接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、長尺状の支持シート上に、2つの積層体ユニットが積層される。

#### 【0097】

次いで、2つの積層体ユニットの表面に位置する剥離層上に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、さらに、接着層に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートが接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離される。

#### 【0098】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

【0099】

こうして作製された積層体ブロックを用いて、前記実施態様と同様にして、積層セラミックコンデンサが作製される。

【0100】

本実施態様によれば、長尺状の第二の支持シートあるいは支持シート上に、積層体ユニットを次々に積層して、所定の数の積層体ユニットを含む積層体ユニットセットを作製し、その後に、積層体ユニットセットを所定のサイズに裁断して、積層体ブロックを作成しているから、所定のサイズに裁断された積層体ユニットを1つずつ、積層して、積層体ブロックを作製する場合に比して、積層体ブロックの製造効率を大幅に向上させることが可能になる。

【0101】

本発明のさらに他の実施態様においては、接着層が、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、第二の支持シート上に形成された電極層あるいは電極層およびスペーサ層が接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。

【0102】

次いで、接着層の表面に転写された剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層に接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。

【0103】

さらに、接着層の表面に転写されたセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、第二の支持シート上に形成された電極層あるいは電極層およびスペーサ層が、接着層に接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。

【0104】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

【0105】

一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層の表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートが接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。

【0106】

次いで、接着層の表面に転写されたセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、第二の支持シート上に形成された電極層または電極層およびスペーサ層が、接着層に接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて



、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。

#### 【0107】

さらに、接着層の表面に転写された剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、支持シートシート上に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層に接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。

#### 【0108】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置する剥離層の表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

#### 【0109】

こうして作製された積層体ブロックを用いて、前記実施態様と同様にして、積層セラミックコンデンサが作製される。

#### 【0110】

本実施態様によれば、長尺状の第二の支持シートあるいは支持シート上に形成された積層体ユニットの表面上に、接着層の転写、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層の転写、接着層の転写ならびにセラミックグリーンシートの転写を繰り返して、積層体ユニットを次々に積層して、所定の数の積層体ユニットを含む積層体ユニットセットを作製し、その後に、積層体ユニットセットを所定のサイズに裁断して、積層体ブロックを作成しているから、所定のサイズに裁断された積層体ユニットを1つずつ、積層して、積層体ブロックを作製する場合に比して、積層体ブロックの製造効率を大幅に向上させることが可能になる。

#### 【実施例】

##### 【0111】

以下、本発明の効果をより明瞭なものとするため、実施例および比較例を掲げる。

##### 【0112】

##### 実施例1

##### セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストの調製

1. 48重量部の $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$ と、1.01重量部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、0.72重量部の $\text{MgCO}_3$ と、0.13重量部の $\text{MnO}$ と、0.045重量部の $\text{V}_2\text{O}_5$ を混合して、添加物粉末を調製した。

##### 【0113】

こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、72.3重量部のエチルアルコールと、72.3重量部のプロピルアルコールと、25.8重量部のキシレンと、0.93重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、スラリー中の添加物を粉砕した。

##### 【0114】

スラリー中の添加物の粉砕にあたっては、11.65gのスラリーと、450gの $\text{ZrO}_2$ ビーズ(直径2mm)を、250ccのポリエチレン容器内に充填し、周速45m/分で、ポリエチレン容器を回転させて、16時間にわたって、スラリー中の添加物を粉砕して、添加物スラリーを調製した。

##### 【0115】

粉砕後の添加物のメディアン径は0.1 $\mu\text{m}$ であった。

##### 【0116】

次いで、15重量部のポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69%)を、50℃で、42.5重量部のエチルアルコールと42.5重量部のプロピルアルコールに溶解して、有機ビヒクルの15%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、500ccのポリエチレン容器を用いて、20時間にわたって、混合し、誘電体ペーストを調製した。混合にあたって、ポリエチレン容器内に、330.1gのスラリー



と、900 gの $ZrO_2$  ビーズ（直径2 mm）を充填し、周速45 m/分で、ポリエチレン容器を回転させた。

## 【0117】

BaTiO<sub>3</sub> 粉末（堺化学工業株式会社製：商品名「BT-02」：粒径0.2 μm）

	100重量部
添加物スラリー	11.65重量部
エチルアルコール	35.32重量部
プロピルアルコール	35.32重量部
キシレン	16.32重量部
フタル酸ベンジルブチル（可塑剤）	2.61重量部
ミネラルスピリット	7.3重量部
ポリエチレングリコール系分散剤	2.36重量部
イミダゾリン系帯電助剤	0.42重量部
有機ビヒクル	33.74重量部
メチルエチルケトン	43.81重量部
2-ブトキシエチルアルコール	43.81重量部

ポリエチレングリコール系分散剤としては、ポリエチレングリコールを脂肪酸で変性した分散剤（HLB=5~6）を用いた。

## 【0118】

セラミックグリーンシートの形成

得られた誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、50 m/分の塗布速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して、塗膜を生成し、80℃に保持された乾燥炉中で、得られた塗膜を乾燥して、1 μmの厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

## 【0119】

セラミックグリーンシートの形成

得られた誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、50 m/分の塗布速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して、塗膜を生成し、80℃に保持された乾燥炉中で、得られた塗膜を乾燥して、1 μmの厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

## 【0120】

スペーサ層用の誘電体ペーストの調製

1.48重量部の(BaCa)SiO<sub>3</sub>と、1.01重量部のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0.72重量部のMgCO<sub>3</sub>と、0.13重量部のMnOと、0.045重量部のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を混合して、添加物粉末を調製した。

## 【0121】

こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、150重量部のアセトンと、104.3重量部のイソボニルアセテートと、1.5重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、アシザワ・ファインテック株式会社製粉碎機「LMZ 0.6」（商品名）を用いて、スラリー中の添加物を粉碎した。

## 【0122】

スラリー中の添加物の粉碎にあたっては、ZrO<sub>2</sub> ビーズ（直径0.1 mm）を、ベッセル内に、ベッセル容量に対して、80%になるように充填し、周速14 m/分で、ベッセルを回転させ、2リットルのスラリーを、全スラリーがベッセルに滞留する時間が5分になるまで、ベッセルとスラリートタンクとの間を循環させて、スラリー中の添加物を粉碎した。

## 【0123】

粉碎後の添加物のメディアン径は0.1 μmであった。

## 【0124】

次いで、エバポレータを用いて、アセトンを蒸発させて、スラリーから除去し、添加物

出証特2005-3036125

がイソボニルアセテートに分散された添加物ペーストを調製した。添加物ペースト中の不揮発成分濃度は49.3重量%であった。

#### 【0125】

次いで、重量平均分子量7.5万のエチルセルロースと重量平均分子量13万のエチルセルロースとを、25:75の容積比で含む8重量部のバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が11.625万のエチルセルロースを、70℃で、92重量部のイソボニルアセテートに溶解して、有機ビヒクルの8%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、ボールミルを用いて、16時間わたって、分散した。分散条件は、ミル中の $ZrO_2$  (直径2.0mm)の充填量を30容積%、ミル中のスラリー量を60容積%とし、ボールミルの周速は45m/分とした。

#### 【0126】

添加物ペースト	8.87重量部
BaTiO <sub>3</sub> 粉末 (堺化学工業株式会社製: 粒径0.05 $\mu$ m)	95.70重量部
有機ビヒクル	104.36重量部
ポリエチレングリコール系分散剤	1.00重量部
フタル酸ジオクチル (可塑剤)	2.61重量部
イミダゾリン系界面活性剤	0.4重量部
アセトン	57.20重量部

#### 【0127】

次いで、エバポレータおよび加熱機構を備えた攪拌装置を用いて、こうして得られたスラリーから、アセトンを蒸発させて、混合物から除去し、誘電体ペーストを得た。

#### 【0128】

こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、HAAKE株式会社製円錐円盤粘度計を用いて、25℃、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

#### 【0129】

その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は7.99Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は4.24Ps·sであった。

#### 【0130】

##### 電極用の導電体ペーストの調製

1.48重量部の(BaCa)SiO<sub>3</sub>と、1.01重量部のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0.72重量部のMgCO<sub>3</sub>と、0.13重量部のMnOと、0.045重量部のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を混合して、添加物粉末を調製した。

#### 【0131】

こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、150重量部のアセトンと、104.3重量部のイソボニルアセテートと、1.5重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、アシザワ・ファインテック株式会社製粉碎機「LMZ0.6」(商品名)を用いて、スラリー中の添加物を粉碎した。

#### 【0132】

スラリー中の添加物の粉碎にあたっては、ZrO<sub>2</sub> ビーズ (直径0.1mm) を、ベッセル内に、ベッセル容量に対して、80%になるように充填し、周速14m/分で、ベッセルを回転させ、2リットルのスラリーを、全スラリーがベッセルに滞留する時間が5分になるまで、ベッセルとスラリータンクとの間を循環させて、スラリー中の添加物を粉碎した。

#### 【0133】

粉碎後の添加物のメディアン径は0.1 $\mu$ mであった。

#### 【0134】

次いで、エバポレータを用いて、アセトンを蒸発させて、スラリーから除去し、添加物がターピオネールに分散された添加物ペーストを調製した。添加物ペースト中の不揮発成

分濃度は 49.3 重量%であった。

【0135】

次いで、重量平均分子量 13 万のエチルセルロースと重量平均分子量 23 万のエチルセルロースを、50:50 の容積比で含む 8 重量部のバイнда、すなわち、見かけの重量平均分子量が 18 万のエチルセルロースを、70℃で、92 重量部のイソボニルアセテートに溶解して、有機ビヒクルの 8% 溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、ボールミルを用いて、16 時間わたって、分散した。分散条件は、ミル中の  $ZrO_2$  (直径 2.0 mm) の充填量を 30 容積%、ミル中のスラリー量を 60 容積%とし、ボールミルの周速は 45 m/分とした。

【0136】

川鉄工業株式会社製のニッケル粉末 (粒径 0.2  $\mu m$ )

100 重量部

添加物ペースト

1.77 重量部

BaTiO<sub>3</sub> 粉末 (堺化学工業株式会社製: 粒径 0.05  $\mu m$ )

19.14 重量部

有機ビヒクル

56.25 重量部

ポリエチレングリコール系分散剤

1.19 重量部

フタル酸ジオクチル (可塑剤)

2.25 重量部

イソボニルアセテート

83.96 重量部

アセトン

56 重量部

【0137】

次いで、エバポレータおよび加熱機構を備えた攪拌装置を用いて、こうして得られたスラリーから、アセトンを蒸発させて、混合物から除去し、導電体ペーストを得た。

【0138】

スペーサ層の形成

こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、所定のパターンで、セラミックグリーンシート上に、所定のパターンで、印刷し、90℃で、5 分間にわたって、乾燥させ、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層を形成した。

【0139】

さらに、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0140】

電極層の形成および積層体ユニットの作製

さらに、導電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層と相補的なパターンで、印刷し、90℃で、5 分間あたり、乾燥して、1  $\mu m$  の厚さを有する電極層を形成し、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、セラミックグリーンシートと電極層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0141】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0142】

セラミックグリーンチップの作製

上述のように、調製したセラミックグリーンシート用の誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に塗布して、塗膜を形成し、塗膜を乾燥して、10  $\mu m$  の厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

【0143】

こうして作製した 10  $\mu m$  の厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した 5 枚のセラミックグリーンシートを積層して、50  $\mu m$  の厚さを有するカバー層を形成し、さらに、積層体ユニットを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した 50 枚の積層体ユニットを、カバー層上に積層した。

## 【0144】

次いで、 $10\mu\text{m}$ の厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した5枚のセラミックグリーンシートを、積層された積層体ユニット上に積層して、 $50\mu\text{m}$ の厚さを有する下部カバー層と、 $1\mu\text{m}$ の厚さを有するセラミックグリーンシートと $1\mu\text{m}$ の厚さを有する電極層を含む50枚の積層体ユニットが積層された $100\mu\text{m}$ の厚さを有する有効層と、 $50\mu\text{m}$ の厚さを有する上部カバー層とが積層された積層体を作製した。

## 【0145】

次いで、こうして得られた積層体を、 $70^\circ\text{C}$ の温度条件下で、 $100\text{MPa}$ の圧力を加えて、プレス成形し、ダイシング加工機によって、所定のサイズに裁断し、セラミックグリーンチップを作製した。

## 【0146】

同様にして、合計30個のセラミックグリーンチップを作製した。

## 【0147】

積層セラミックコンデンササンプルの作製

こうして作製されたセラミックグリーンチップを、それぞれ、空気中において、以下の条件で処理し、バインダを除去した。

## 【0148】

昇温速度： $50^\circ\text{C}/\text{時間}$

保持温度： $240^\circ\text{C}$

保持時間：8時間

## 【0149】

バインダを除去した後、セラミックグリーンチップを、それぞれ、露点 $20^\circ\text{C}$ に制御された窒素ガスと水素ガスとの混合ガスの雰囲気下において、以下の条件で処理し、焼成した。混合ガス中の窒素ガスおよび水素ガスの含有量は95容積%および5容積%とした。

## 【0150】

昇温速度： $300^\circ\text{C}/\text{時間}$

保持温度： $1200^\circ\text{C}$

保持時間：2時間

冷却速度： $300^\circ\text{C}/\text{時間}$

## 【0151】

さらに、焼成したセラミックグリーンチップに、それぞれ、露点 $20^\circ\text{C}$ に制御された窒素ガスの雰囲気下において、以下の条件で、アニール処理を施した。

## 【0152】

昇温速度： $300^\circ\text{C}/\text{時間}$

保持温度： $1000^\circ\text{C}$

保持時間：3時間

冷却速度： $300^\circ\text{C}/\text{時間}$

## 【0153】

ボイドの観察

こうしてアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを、それぞれ、2液硬化性エポキシ樹脂に、その側面が露出するように、埋め込み、2液硬化性エポキシ樹脂を硬化させ、サンドペーパーを用いて、 $3.2\text{mm}\times 1.6\text{mm}$ 形状のサンプルを $1.6\text{mm}$ だけ研磨し、中心部分が観察できるようにした。サンドペーパーとしては、#400のサンドペーパー、#800のサンドペーパー、#1000のサンドペーパーおよび#2000のサンドペーパーを、この順に用いた。

## 【0154】

次いで、 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて、研磨された面を鏡面研磨処理し、光学顕微鏡によって、セラミックグリーンチップの研磨された面を、それぞれ、400倍に拡大して、ボイドの有無を観察した。



## 【0155】

その結果、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0156】

## 実施例2

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ で測定するとともに、25℃、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ で測定した。

## 【0157】

その結果、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $12.8\text{ Ps}\cdot\text{s}$ 、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $6.45\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であった。

## 【0158】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0159】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0160】

次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0161】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0162】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0163】

## 実施例3

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、75:25の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が15.5万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ で測定するとともに、25℃、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ で測定した。

## 【0164】

その結果、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $15.1\text{ Ps}\cdot\text{s}$ 、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $7.98\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であった。

## 【0165】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0166】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0167】

次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0168】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0169】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0170】

## 実施例4

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が18万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、切断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ で測定するとともに、25℃、切断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ で測定した。

## 【0171】

その結果、切断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $19.9\text{ Ps}\cdot\text{s}$ 、切断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $10.6\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であった。

## 【0172】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0173】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0174】

次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0175】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0176】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0177】

## 比較例1

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量7.5万のエチルセルロースと重量平均分子量13万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が10.25万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、切断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ で測定するとともに、25℃、切断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ で測定した。

## 【0178】

その結果、切断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $4.61\text{ Ps}\cdot\text{s}$ 、切断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $2.89\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であった。

## 【0179】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷したところ、誘電体ペーストの粘度が低すぎて、スペーサ層を形成することができなかった。

## 【0180】

## 比較例 2

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量 13 万のエチルセルローズと重量平均分子量 23 万のエチルセルローズを、25 : 75 の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が 20.5 万のエチルセルローズを用いた点を除いて、実施例 1 と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  で測定するとともに、25℃、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  で測定した。

## 【0181】

その結果、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $25.4 \text{ Ps} \cdot \text{s}$ 、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $14.6 \text{ Ps} \cdot \text{s}$  であった。

## 【0182】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例 1 と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

## 【0183】

## 比較例 3

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量 23 万のエチルセルローズを用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  で測定するとともに、25℃、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  で測定した。

## 【0184】

その結果、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $34.4 \text{ Ps} \cdot \text{s}$ 、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $19.2 \text{ Ps} \cdot \text{s}$  であった。

## 【0185】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例 1 と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

## 【0186】

## 比較例 4

セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストのバインダとして、重合度が 800 で、ブチラール化度が 69% のブチラール系樹脂を用いた点を除き、実施例 4 と同様にして、調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例 1 と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

## 【0187】

次いで、実施例 1 と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0188】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびと皺が観察された。

## 【0189】

さらに、実施例 1 と同様にして、30 個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例 1 と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計 30 個のセラミックグリーンチップのうち、2 個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

## 【0190】

## 実施例 5

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、 $25^{\circ}\text{C}$ 、剪断速度  $8\text{ sec}^{-1}$  で測定するとともに、 $25^{\circ}\text{C}$ 、剪断速度  $50\text{ sec}^{-1}$  で測定した。

## 【0191】

その結果、剪断速度  $8\text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $7.76\text{ Ps}\cdot\text{s}$  であり、剪断速度  $50\text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $4.39\text{ Ps}\cdot\text{s}$  であった。

## 【0192】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例 1 と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0193】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0194】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0195】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0196】

さらに、実施例 1 と同様にして、30 個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例 1 と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計 30 個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0197】

## 実施例 6

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量 13 万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例 5 と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、 $25^{\circ}\text{C}$ 、剪断速度  $8\text{ sec}^{-1}$  で測定するとともに、 $25^{\circ}\text{C}$ 、剪断速度  $50\text{ sec}^{-1}$  で測定した。

## 【0198】

その結果、剪断速度  $8\text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $11.4\text{ Ps}\cdot\text{s}$ 、剪断速度  $50\text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $6.05\text{ Ps}\cdot\text{s}$  であった。

## 【0199】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例 1 と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0200】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0201】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0202】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。



## 【0203】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0204】

## 実施例7

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、75:25の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が15.5万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

## 【0205】

その結果、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は14.9 Ps·s、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は8.77 Ps·sであった。

## 【0206】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0207】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0208】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0209】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0210】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0211】

## 実施例8

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が18万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

## 【0212】

その結果、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は19.0 Ps·s、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は11.2 Ps·sであった。

## 【0213】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0214】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0215】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0216】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0217】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0218】

## 比較例5

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量7.5万のエチルセルロースと重量平均分子量13万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が10.25万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、切断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、切断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

## 【0219】

その結果、切断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は4.30 Ps·s、切断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は3.10 Ps·sであった。

## 【0220】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷したところ、誘電体ペーストの粘度が低すぎて、スペーサ層を形成することができなかった。

## 【0221】

## 比較例6

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、25:75の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が20.5万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、切断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、切断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

## 【0222】

その結果、切断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は23.9 Ps·s、切断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は14.0 Ps·sであった。

## 【0223】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

## 【0224】

## 比較例7

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量23万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、切断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、切断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

## 【0225】

その結果、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $32.2 \text{ Ps} \cdot \text{s}$ 、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $18.8 \text{ Ps} \cdot \text{s}$  であった。

#### 【0226】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例 1 と同様に、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

#### 【0227】

##### 比較例 8

セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストのバインダとして、重合度が 800 で、ブチラール化度が 69% のブチラール系樹脂を用いた点を除き、実施例 8 と同様に、調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例 1 と同様に、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

#### 【0228】

次いで、実施例 1 と同様に、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

#### 【0229】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびと皺が観察された。

#### 【0230】

さらに、実施例 1 と同様に、30 個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例 1 と同様に、ボイドの有無を観察したところ、合計 30 個のセラミックグリーンチップのうち、2 個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

#### 【0231】

##### 実施例 9

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例 1 と同様に、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、 $25^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  で測定するとともに、 $25^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  で測定した。

#### 【0232】

その結果、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $7.51 \text{ Ps} \cdot \text{s}$  であり、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $4.38 \text{ Ps} \cdot \text{s}$  であった。

#### 【0233】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例 1 と同様に、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

#### 【0234】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

#### 【0235】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例 1 と同様に、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

#### 【0236】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0237】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0238】

## 実施例10

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ で測定するとともに、25℃、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ で測定した。

## 【0239】

その結果、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $10.6\text{ Ps}\cdot\text{s}$ 、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $6.34\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であった。

## 【0240】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0241】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0242】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0243】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0244】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0245】

## 実施例11

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、75:25の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が15.5万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ で測定するとともに、25℃、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ で測定した。

## 【0246】

その結果、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $14.7\text{ Ps}\cdot\text{s}$ 、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $8.56\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であった。

## 【0247】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0248】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0249】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、



ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0250】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0251】

さらに、実施例 1 と同様にして、30 個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例 1 と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計 30 個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

【0252】

実施例 12

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量 13 万のエチルセルロースと重量平均分子量 23 万のエチルセルロースを、50 : 50 の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が 18 万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例 9 と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  で測定するとともに、25℃、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  で測定した。

【0253】

その結果、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $18.8 \text{ Ps} \cdot \text{s}$ 、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $10.9 \text{ Ps} \cdot \text{s}$  であった。

【0254】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例 1 と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

【0255】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0256】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0257】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400 倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0258】

さらに、実施例 1 と同様にして、30 個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例 1 と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計 30 個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

【0259】

比較例 9

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量 7.5 万のエチルセルロースと重量平均分子量 13 万のエチルセルロースを、50 : 50 の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が 10.25 万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例 9 と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  で測定するとともに、25℃、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  で測定した。

【0260】

その結果、剪断速度  $8 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $4.22 \text{ Ps} \cdot \text{s}$ 、剪断速度  $50 \text{ sec}^{-1}$  での粘度は  $2.91 \text{ Ps} \cdot \text{s}$  であった。

## 【0261】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷したところ、誘電体ペーストの粘度が低すぎて、スペーサ層を形成することができなかった。

## 【0262】

## 比較例10

誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、25:75の容積比で含むバインダ、すなわち、見かけの重量平均分子量が20.5万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ で測定するとともに、25℃、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ で測定した。

## 【0263】

その結果、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $24.2\text{ Ps}\cdot\text{s}$ 、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $13.7\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であった。

## 【0264】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

## 【0265】

## 比較例11

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量23万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ で測定するとともに、25℃、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ で測定した。

## 【0266】

その結果、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $32.0\text{ Ps}\cdot\text{s}$ 、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $18.7\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であった。

## 【0267】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

## 【0268】

## 比較例12

セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量が23万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーを用いた点を除き、実施例12と同様にして、調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

## 【0269】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0270】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面

を観察したところ、電極層の表面に、ひびと皺が観察された。

【0271】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのうち、2個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

【0272】

実施例13

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、 $\alpha$ -ターピニルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

【0273】

その結果、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は11.2 Ps·sであり、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は5.69 Ps·sであった。

【0274】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

【0275】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0276】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルオキシエタノールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0277】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0278】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

【0279】

実施例14

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-ヒドロカルベルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

【0280】

その結果、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は10.8 Ps·sであり、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は6.62 Ps·sであった。

【0281】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

【0282】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0283】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、



d-ジヒドロカルベオールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0284】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0285】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

【0286】

実施例15

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-メンチルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

【0287】

その結果、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は9.95 Ps・sであり、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は5.59 Ps・sであった。

【0288】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

【0289】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0290】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-メンチルアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0291】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0292】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

【0293】

実施例16

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-メントンを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

【0294】

その結果、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は11.6 Ps・sであり、剪断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は6.43 Ps・sであった。

【0295】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

【0296】



こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0297】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、 $\gamma$ -ブチロネオールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0298】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0299】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

【0300】

実施例17

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、 $\gamma$ -ペリリルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製して、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、切断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、切断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

【0301】

その結果、切断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は11.0 Ps・sであり、切断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は5.87 Ps・sであった。

【0302】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

【0303】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0304】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、 $\gamma$ -ペリリルアルコールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0305】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0306】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

【0307】

実施例18

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、 $\gamma$ -カルピルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製して、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、切断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25℃、切断速度50 sec<sup>-1</sup>で測定した。

【0308】

その結果、切断速度8 sec<sup>-1</sup>での粘度は10.2 Ps・sであり、切断速度50 sec<sup>-1</sup>での粘度は5.69 Ps・sであった。

## 【0309】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様に、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0310】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0311】

次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、アセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様に、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0312】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0313】

さらに、実施例1と同様に、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様に、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## 【0314】

## 比較例13

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピオネールとケロシンの混合溶剤（混合比50:50）を用いた点を除き、実施例2と同様に、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25℃、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ で測定するとともに、25℃、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ で測定した。

## 【0315】

その結果、剪断速度 $8\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $10.0\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であり、剪断速度 $50\text{ sec}^{-1}$ での粘度は $6.43\text{ Ps}\cdot\text{s}$ であった。

## 【0316】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様に、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

## 【0317】

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

## 【0318】

次いで、実施例1と同様に、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

## 【0319】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

## 【0320】

さらに、実施例1と同様に、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様に、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのうち、8個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

## 【0321】

## 比較例14

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代

【0333】

次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

【0334】

出証特2005-3036125

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

【0335】

次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0336】

こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0337】

さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのうち、9個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

【0338】

実施例1ないし18および比較例13ないし14から、バインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、重量平均分子量18万のエチルセルロースをバインダとして含み、ターピオネールとケロシンの混合溶剤（混合比50:50）を溶剤として含む誘電体ペースト、重量平均分子量18万のエチルセルロースをバインダとして含み、ターピオネールを溶剤として含む誘電体ペースト、重量平均分子量18万のエチルセルロースをバインダとして含み、ブチルカルビトールアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストあるいは重量平均分子量18万のエチルセルロースをバインダとして含み、ジヒドロターピオネールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合には、スペーサ層の表面に、ひびや皺が発生し、焼成後のセラミックグリーンチップにボイドの発生が認められたのに対し、バインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、見かけの重量平均分子量が11.625万ないし18万のエチルセルロースをバインダとして含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートあるいは1-カルビルアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合には、スペーサ層の表面に、ひびや皺は認められず、焼成後のセラミックグリーンチップにボイドの発生は認められなかった。

【0339】

これは、比較例14ないし17において、スペーサ層用の誘電体ペーストの溶剤として用いられたターピオネールとケロシンの混合溶剤（混合比50:50）、ターピオネール、ブチルカルビトールアセテートおよびジヒドロターピオネールが、セラミックグリーンシートを形成するために用いられた誘電体ペーストにバインダとして含まれたポリビニルブチラールを溶解するため、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製されたセラミックグリーンチップ中に、ボイドが発生し、あるいは、積層体ユニットを積層するプロセスで、ひびや皺が生じたスペーサ層の部分が欠落して、焼成後のセラミックグリーンチップ中に、ボイドが発生しやすかったのに対し、実施例1ないし18において、スペーサ層用の誘電体ペーストの溶剤として用いられたイソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートお



よび i-カルビルアセテートは、セラミックグリーンシートを形成するために用いられた誘電体ペーストにバインダとして含まれたポリビニルブチラールをほとんど溶解せず、したがって、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることが効果的に防止され、焼成後のセラミックグリーンチップに、ボイドが発生することが防止されたためと考えられる。

#### 【0340】

さらに、実施例 1 ないし 12 ならびに比較例 1、5 および 9 から、バインダとして、ポリビニルブチラール（重合度 1450、ブチラール化度 69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテルあるいはターピニルメチルエーテルを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、誘電体ペーストのバインダとして、見掛けの重量平均分子量が 10.25 万のエチルセルロースが用いられる場合には、誘電体ペーストの粘度が低すぎて、スペーサ層を形成することができず、その一方で、ポリビニルブチラール（重合度 1450、ブチラール化度 69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテルあるいはターピニルメチルエーテルを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、誘電体ペーストのバインダとして、見掛けの重量平均分子量が 20.5 万以上のエチルセルロースが用いられる場合には、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができないことが認められ、誘電体ペーストのバインダとして、見掛けの重量平均分子量が 10.25 万を越え、20.5 万未満のエチルセルロースを用いることが必要であることが判明した。

#### 【0341】

また、実施例 1 ないし 12 ならびに比較例 4、8 および 12 から、見掛けの重量平均分子量が 10.25 万を越え、20.5 万未満のエチルセルロースをバインダとして含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテルあるいはターピニルメチルエーテルを溶剤として含む誘電体ペーストを用いて、スペーサ層を形成する場合においても、セラミックグリーンシートが、ポリビニルブチラール（重合度 1450、ブチラール化度 69%）を、バインダとして含む誘電体ペーストを用いて形成されている場合には、セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストのバインダの一部が、スペーサ層を形成するために用いられた誘電体ペーストに含まれている溶剤によって、膨潤され、溶解されるため、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製されるプロセスで、ひびや皺が生じたスペーサ層の部分が欠落して、焼成後のセラミックグリーンチップ中に、ボイドが発生しやすいことが判明した。

#### 【0342】

本発明は、以上の実施態様および実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

#### 【0343】

本発明によれば、積層セラミック電子部品のスペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、しかも、印刷性に優れた誘電体ペーストを提供することが可能になる。

#### 【0344】

また、本発明によれば、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、所望のように、スペーサ層を形成することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供することが可能になる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、所望のように、スペーサ層を形成することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供する。

【解決手段】 バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ヒドロカルベルアセテート、1-メンチルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテートおよび1-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、スペーサ層を形成することを特徴とする積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2004-073664

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

2003年 6月27日  
名称変更  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
TDK株式会社

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT/JP05/004607

From the INTERNATIONAL BUREAU

## PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OISHI, Koichi  
8th Floor, YUSEN-AWAJICHO Building  
4-1, Kandaawajicho 1-Chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 1010063  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 28 May 2005 (28.05.2005)	
Applicant's or agent's file reference PCT05-004	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP05/004607	International filing date (day/month/year) 16 March 2005 (16.03.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 16 March 2004 (16.03.2004)
Applicant TDK CORPORATION et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
16 March 2004 (16.03.2004)	2004-073664	JP	12 May 2005 (12.05.2005)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. +41 22 740 14 35	Authorized officer  Akremi Taieb  Facsimile No. +41 22 338 90 90 Telephone No. +41 22 338 9415
---	---